

PTO 15 DEC 2004

10/517999

PCT/JP03/07808

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

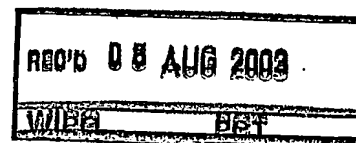
19.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 6月20日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-179806  
[ST. 10/C]: [JP2002-179806]



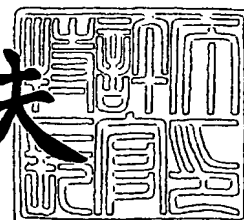
出 願 人  
Applicant(s): 東レ株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 21E27210-A  
【提出日】 平成14年 6月20日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 67/04  
C08J 5/00  
C08K 7/02

## 【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 松本 太成

## 【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

【氏名】 熊澤 貞紀

## 【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 新沼 浩

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 平井 克彦

【電話番号】 047-350-6015

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸系重合体組成物および成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶性を有するポリ乳酸系重合体と、一分子中に分子量が 1, 500 以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有し、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤とを含有することを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物。

【請求項 2】 可塑剤のポリ乳酸セグメント成分の重量割合が、可塑剤全体の 50 重量%未満であることを特徴とする請求項 1 記載のポリ乳酸系重合体組成物。

【請求項 3】 可塑剤のポリ乳酸セグメント成分を除いた可塑化成分の重量割合が、組成物全体の 5 重量%以上、30 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリ乳酸系重合体組成物。

【請求項 4】 可塑剤がポリアルキレンエーテルからなるセグメントを有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のポリ乳酸系重合体組成物。

【請求項 5】 ポリアルキレンエーテルがポリエチレングリコールであることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載のポリ乳酸系重合体組成物。

【請求項 6】 請求項 1 から 5 のいずれかに記載のポリ乳酸系重合体組成物からなる成形品。

【請求項 7】 成形品が少なくとも一軸方向に 1.1 倍以上延伸してなることを特徴とする請求項 6 記載の成形品。

【請求項 8】 成形品がフィルムである請求項 7 記載の成形品。

【請求項 9】 フィルムが包装用ラップフィルムである請求項 8 記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリ乳酸系重合体組成物およびその成形品に関し、さらに詳細には可塑剤により柔軟性が付与され、成形品として使用する際には可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）などの問題のないポリ乳酸系重合体組成物およびその成形品に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、プラスチック廃棄物は主に焼却や埋め立てにより処理されてきたが、焼却による有害副産物の生成・排出や埋立地の減少、さらには不法投棄による環境汚染などの問題が顕在化してきている。このようなプラスチック廃棄物の処理問題について社会的に関心が高まるにつれて、酵素や微生物で分解される生分解性を有するプラスチックの研究開発が盛んに行われており、その中でも、脂肪族ポリエステルが注目されている。最近、特に積極的な研究開発が行われている生分解性の脂肪族ポリエステルとして、ポリ乳酸が挙げられる。

## 【0003】

ポリ乳酸は、トウモロコシや芋類などから得られるでんぷんなどを原料として乳酸を製造しさらに化学合成により得られる重合体であり、脂肪族ポリエステルの中でも機械的物性や耐熱性、透明性に優れているため、フィルム、シート、テープ、繊維、ロープ、不織布、容器などの各種成形品への展開を目的とした研究開発が盛んに行われている。しかしながら、例えば包装用ラップフィルムなどの用途においては、ポリ乳酸はそのままでは柔軟性が不十分なために可塑剤の添加による柔軟化技術が各種検討されている。

## 【0004】

例えば特開平4-335060号公報には、通常塩化ビニル用として広く用いられているフタル酸エステルなどの可塑剤を用いる技術が開示されている。しかしながら、フタル酸エステルなど通常の可塑剤を添加して柔軟化した場合、添加直後は柔軟性を発現するものの、成形品を大気雰囲気下、特に高温の雰囲気下に放置して時間が経つと、可塑剤が揮発・滲出して柔軟性が著しく低下したり、あるいは透明性が低下するという問題があった。さらには水中、特に熱水中雰囲気では可塑剤が抽出されてやはり柔軟性が著しく低下したり、あるいは透明性が低下するという問題があった。米国特許第5180765号あるいは米国特許第5076983号、さらには特開平6-306264号公報には、乳酸や線状の乳酸オリゴマーまたは環状の乳酸オリゴマーを可塑剤として使用する技術が開示されている。しかしながら、このような乳酸や線状の乳酸オリゴマーまたは環状の

乳酸オリゴマーを相当量含んだポリ乳酸は成形時の熱安定性が低く、また通常の使用条件下において容易に加水分解されてしまうために、このような組成物からフィルムなどの成形品を製造しても比較的短期間に強度が落ちて実用性に劣るという大きな欠点があった。また、特開平 8-199052 号公報には、ポリ乳酸とポリアルキレンエーテルの共重合体中に、ポリアルキレンエーテルを主成分とする可塑剤を混合した組成物に関する技術が開示されている。しかしながら本技術では、組成物の柔軟性は実用レベルながら、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）の抑制といった観点からは未だ不十分な技術であった。さらに、特開平 8-253665 号公報には乳酸を主成分とする重合体と、ポリアルキレンエーテルとポリ乳酸のブロック共重合体とを含む組成物に関する技術が開示されている。しかしながら本技術は帯電防止性の付与を目的とした技術であり、制電剤として添加されるブロック共重合体に含まれるポリ乳酸成分の作用については、母材（マトリックス）との化学的な親和性の向上による微分散化以外の示唆はなく、組成物の柔軟性や、成形品とした時の添加剤（可塑剤）の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）の抑制といった観点からは不十分な技術であった。

#### 【0005】

以上のように、従来からポリ乳酸に可塑剤を添加して柔軟性を付与する試みはなされていたものの、十分な柔軟性を付与しなおかつ成形品として使用する際には可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）を抑制する技術については未だ達成されていないのが実状であった。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、従来技術ではなしえなかった、十分な柔軟性を有しなおかつ成形品として使用する際には可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）が抑制されたポリ乳酸系重合体組成物、およびフィルムなどの成形品を提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、主として次の構

成を有する。すなわち、

結晶性を有するポリ乳酸系重合体と、一分子中に分子量が1,500以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有し、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤とを含有することを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物である。

#### 【0008】

また、本発明の成形品は、主として次の構成を有する。すなわち、上記ポリ乳酸系重合体組成物からなる成形品である。

#### 【0009】

#### 【発明の実施の形態】

次に、本発明のポリ乳酸系重合体組成物について説明する。

#### 【0010】

本発明のポリ乳酸系重合体組成物に用いられるポリ乳酸系重合体は、L-乳酸および／またはD-乳酸を主成分とし、重合体中の乳酸由来の成分が70重量%以上のものを示し、実質的にL-乳酸および／またはD-乳酸からなるホモポリ乳酸が好ましく用いられる。また、本発明に用いられるポリ乳酸系重合体は結晶性を有することが必要であるが、例えばホモポリ乳酸を用いる場合にはその光学純度が70%以上のホモポリ乳酸を使用すればよい。ポリ乳酸系重合体が結晶性を有さない場合には、本発明で目的とする、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）を抑制できない。

#### 【0011】

ポリ乳酸の製造方法には、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸（ラセミ体）を原料として一旦環状2量体であるラクチドを生成せしめ、その後開環重合を行う2段階のラクチド法と、当該原料を溶媒中で直接脱水縮合を行う一段階の直接重合法が知られている。本発明においてホモポリ乳酸を用いる場合はいずれの製法によって得られたものであってもよいが、ラクチド法によって得られるポリマーの場合にはポリマー中に含有される環状2量体が成形時に気化して、例えば溶融製膜時にはキャストドラム汚れやフィルム表面の平滑性低下の原因となるため、成形時あるいは溶融製膜以前の段階でポリマー中に含有される環状2量体の含有量

を0.3重量%以下とすることが望ましい。また、直接重合法の場合には環状2量体に起因する問題が実質的にないため、成型性あるいは製膜性の観点からはより好適である。本発明に用いるポリ乳酸系重合体の重量平均分子量は、通常少なくとも5万、好ましくは8万～30万、さらに好ましくは10万～20万である。平均分子量をかける範囲とする場合には、フィルムなどの成形品とした場合の強度物性を優れたものとすることができる。

#### 【0012】

また、本発明において用いられるポリ乳酸系重合体は、L-乳酸、D-乳酸のほかにエステル形成能を有するその他の単量体成分を共重合した共重合ポリ乳酸であってもよい。共重合可能な単量体成分としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸類の他、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の分子内に複数の水酸基を含有する化合物類またはそれらの誘導体、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸等の分子内に複数のカルボン酸基を含有する化合物類またはそれらの誘導体が挙げられる。なお、本発明において用いられるポリ乳酸系重合体の共重合成分としては、生分解性を有する成分を選択することが好ましい。

#### 【0013】

本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、一分子中に分子量が1,500以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有し、ポリエーテル系および/またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤を含有する。本発明のポリ乳酸系重合体組成物では、可塑剤の有するポリ乳酸セグメントが母材であるポリ乳酸系重合体から形成される結晶中に取り込まれることで可塑剤の分子を母材につなぎ止める作用を生じ、この作用によって可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）を十分に抑制することができる。また、このため一分子の可塑剤中にポリ乳酸セグメントを持たないかあるいはその分子量が1,500未満の場合、可塑剤のポリ乳酸セグメ

ントは母材の結晶に取り込まれることができず、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）を十分に抑制することができない。また、可塑剤中のポリ乳酸セグメントの分子量は通常、10,000未満である。分子量が10,000以上の場合、可塑剤の可塑化効率が低くなり、実用的な柔軟性の付与が困難となる場合がある。

#### 【0014】

なお、可塑剤の有するポリ乳酸セグメントは、L-乳酸由来の成分がその95重量%以上であるか、あるいはD-乳酸由来の成分がその95重量%以上であることが好ましく、これらの可塑剤を添加した場合には可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）が特に抑制されたポリ乳酸系重合体組成物を得ることができる。

#### 【0015】

本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、可塑剤のポリ乳酸セグメント成分の重量割合が、可塑剤全体の50重量%未満であることが好ましい。この場合、可塑剤の可塑化効率が比較的高いため、より少量の添加で所望の柔軟性を有するポリ乳酸系重合体組成物を得ることができる。

#### 【0016】

本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、所望の用途に必要な柔軟性や強度などの特性にに合わせて適宜可塑剤の添加量を決定すれば良いが、可塑剤のポリ乳酸セグメント成分を除いた可塑化成分の重量割合が、組成物全体の5重量%以上、30重量%以下であることが好ましい。この場合、柔軟性と強度物性などの機械的物性のバランスに優れた組成物を得ることができる。

#### 【0017】

また、本発明で使用する可塑剤は、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する。ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを可塑剤に導入することによって、本発明の目的である柔軟性をポリ乳酸に付与することができる。ポリエーテル系の中でもポリアルキレンエーテルからなるセグメントを有することが好ましく、ポリエチレングリコールからなるセグメントを有することがさらに好ましい。可塑剤がポリエチレングリコールやポリプ

ロピレングリコールあるいはポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール共重合体などのポリアルキレンエーテル、中でも特にポリエチレングリコールである場合、ポリ乳酸系重合体との親和性が高いため可塑剤の可塑化効率に優れ、特に少量の可塑剤の添加で所望の柔軟性を有するポリ乳酸系重合体組成物を得ることができる。なお、本発明で使用する可塑剤がポリアルキレンエーテルからなるセグメントを有する場合、成形時などで加熱する際にポリアルキレンエーテルセグメント部分が酸化や熱分解され易い傾向があるため、後述するヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系などの酸化防止剤やリン系などの熱安定剤を併用することが好ましい。

#### 【0018】

なお、本発明において用いられる可塑剤のポリ乳酸セグメント以外の成分としては、生分解性を有する成分を選択することが好ましい。

#### 【0019】

また、本発明のポリ乳酸系重合体組成物を成形品と成すにあたっては、その成形品が少なくとも一軸方向に1.1倍以上延伸してなることが好ましい。成形品を延伸することで母材であるポリ乳酸系重合体を配向結晶化させ、同時に可塑剤のポリ乳酸セグメントがこの結晶中に取り込まれることを促進することで、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）をさらに抑制することができる。また、配向結晶化により形成品の強度物性も向上するため、柔軟性と強度を併せ持つ成形品を得ることができる。

#### 【0020】

なお、本発明のポリ乳酸系重合体組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で上記した特定の可塑剤以外の成分を含有してもよい。例えば、公知の各種可塑剤、酸化防止剤、紫外線安定化剤、着色防止剤、艶消し剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、離型剤、抗酸化剤、イオン交換剤あるいは着色顔料等として無機微粒子や有機化合物を必要に応じて添加してもよい。公知の可塑剤としては、例えば、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジシクロヘキシルなどのフタル酸エステル系、アジピン酸ジ-1-ブチル、アジピン酸ジ-n-オクチル、セバシン酸ジ-n-ブチル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルなど

の脂肪族二塩基酸エステル系、リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシル、リン酸ジフェニルオクチルなどのリン酸エステル系、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル、クエン酸トリブチルなどのヒドロキシ多価カルボン酸エステル系、アセチルリシノール酸メチル、ステアリン酸アミルなどの脂肪酸エステル系、グリセリントリアセテート、トリエチレングリコールジカプリレートなどの多価アルコールエステル系、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油脂肪酸ブチルエステル、エポキシステアリン酸オクチルなどのエポキシ系可塑剤、ポリプロピレングリコールセバシン酸エステルなどのポリエステル系可塑剤、ポリアルキレンエーテル系、エーテルエステル系、アクリレート系などが挙げられる。なお、安全性の面から、米食品衛生局（FDA）の認可がなされている可塑剤を用いることが好ましい。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系などが例示される。着色顔料としてはカーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄などの無機顔料の他、シアニン系、スチレン系、フタロシアイン系、アンスラキノ系、ペリノン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、キノクリドン系、チオインディゴ系などの有機顔料等を使用することができる。また、成形品の易滑性や耐ブロッキング性の向上を目的として、無機微粒子を添加する際には、例えば、シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナゾル、カオリン、タルク、マイカ、炭酸カルシウムなどを用いることができる。その平均粒径は、特に限定されないが、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.08 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

#### 【0021】

さらに、本発明のポリ乳酸系重合体組成物には、熔融粘度を低減させたりあるいは生分解性を向上させるなどの目的で、本発明の効果を損なわない範囲でポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルを含有しても良い。ポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルとしては、ポリグリコール酸、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート・3-ヒドロキシバリレート）、ポリカプロラクトン、あるいはエチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどの脂肪族ジオールとコハク酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸よりなる

ポリエステルなどが挙げられる。

#### 【0022】

なお、本発明のポリ乳酸系重合体組成物に、ポリ乳酸系重合体や一分子中に分子量が1,500以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有し、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤以外の成分を含有させる場合は、生分解性を有する成分を選択することが好ましい。

#### 【0023】

本発明に用いる一分子中に分子量が1,500以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有し、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤は、例えば、あらかじめ分子量が1,500以上のポリ乳酸オリゴマーをラクチド開環法あるいは乳酸縮合重合法などの常法により重合し、一つ以上の官能基を有する、可塑剤の主成分と成すポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する化合物と適量反応させることで得ることができるが、可塑剤の主成分と成す化合物を重合開始剤としてラクチドの開環重合によりこれに付加する、あるいは可塑剤の主成分と成す化合物を重合開始剤とし乳酸の脱水縮合重合によりこれに付加しても良い。また、分子量が1,500以上のポリ乳酸オリゴマーと可塑剤の主成分と成す化合物の併存下で加熱混練などの処理により、ジカルボン酸無水物系化合物やジイソシアネート系化合物などの2官能性化合物を鎖連結剤として作用させて、両者を化学的に結合させても良い。

#### 【0024】

より具体的な一例としては、例えば所望の分子量 ( $M_{PEG}$ ) を有する、両末端に水酸基末端を有するポリエチレングリコール (PEG)  $w_B$  重量部に対しラクチド  $w_A$  重量部を添加した系において、必要に応じてオクチル酸錫などの触媒併存下において、PEGの両水酸基末端にラクチドを開環付加重合させ十分に反応させると、実質的に  $PLA(A)-PEG(B)-PLA(A)$  型のブロック共重合体を得ることができる。このブロック共重合体からなる可塑剤について、一つのポリ乳酸セグメントの分子量は、実質的に  $(1/2) \times (w_A/w_B) \times M_{PEG}$  と求めることができ、ポリ乳酸セグメント成分の可塑剤全体に対する重量割合は、実質的に  $w_A / (w_A + w_B) \%$  と求めることができ、またポリ乳酸セグメン

ト成分を除いた可塑化成分の可塑剤全体に対する重量割合は、実質的に  $w_B / (w_A + w_B)$  % と求めることができる。前記に例示した数値は、実際には平均値としての値となり生成した可塑剤の分子量やポリ乳酸部分のセグメント長などは一定の分布を有するが、前記した値の A-B-A 型ブロック共重合体を主成分とする化合物であり、可塑剤として使用すれば、従来技術ではなしえなかった、十分な柔軟性を有しなおかつ成形品として使用する際には可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）が抑制されたポリ乳酸系重合体組成物、およびフィルムなどの成形品を提供することにあたり十分な効果を得ることができる。

#### 【0025】

また、ポリ乳酸系重合体に前述した可塑剤を添加する方法としては、ポリ乳酸系重合体の熔融状態で可塑剤を所望の重量割合にて添加・熔融混練することで得ることができるが、ポリ乳酸系重合体の高重合度化、残存低分子量物の抑制などの観点から、ポリマーの重合反応終了後に可塑剤を添加・熔融混練することが好ましい。上述したポリ乳酸系重合体と可塑剤の添加・熔融混練としては、例えば、重縮合反応終了直後、熔融状態のポリ乳酸系重合体に可塑剤を添加し攪拌・熔融混練させる方法、ポリ乳酸系重合体のチップに可塑剤を添加・混合した後に反応缶あるいはエクストルーダなどで熔融混練する方法、エクストルーダでポリ乳酸系重合体に液状の可塑剤を連続的に添加し、熔融混練する方法、可塑剤を高濃度含有させたポリ乳酸系重合体のマスターチップとポリ乳酸系重合体のホモチップとを混合したブレンドチップをエクストルーダなどで熔融混練する方法などにより行うことができる。

#### 【0026】

本発明のポリ乳酸系重合体組成物から、例えばフィルムに成形して使用する場合、インフレーション法、逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法などの既存の延伸フィルムの製造法により得ることが出来る。逐次二軸延伸法や同時二軸延伸法でのフィルムの製造においては、本発明のポリ乳酸系重合体組成物を公知の方法でスリット状の口金よりシート状に熔融押し出し、キャスティングドラムに密着させて冷却固化せしめて未延伸フィルムを得る。ポリ乳酸系重合体に可塑剤を添加する方法は、例えば、可塑剤を高濃度含有させたポリ乳酸系重合体のマスターチッ

プとポリ乳酸系重合体のホモチップとを混合したブレンドチップをエクストルーダなど製膜機の押出系へ供してで溶融混練しても良いが、組成物の熱劣化を最小限にするには、2軸の押出機を使用するなどして押出機中で溶融したポリ乳酸系重合体に液状の可塑剤を計量しつつ連続的に添加し、溶融混練する方法が好ましい。かかる方法で得た未延伸フィルムを連続して少なくとも一方向に延伸した後、必要に応じて熱処理すると良い。

#### 【0027】

さらに、フィルムに成形した後に、印刷性、ラミネート適性、コーティング適性などを向上させる目的で各種の表面処理を施しても良い。表面処理の方法としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理などが挙げられ、いずれの方法をも用いることができ、連続処理が可能であり、既存の製膜設備への装置設置が容易な点や処理の簡便さからコロナ放電処理が最も好ましいものとして例示できる。

#### 【0028】

本発明のポリ乳酸系重合体組成物から、例えばフィルムに成形して使用する場合の厚さは特に制限はなく、用途に応じて要求される性能、例えば、柔軟性、強度、透明性、生分解速度、価格などにより適宜な厚さにすればよいが、通常5  $\mu$ m以上、1 mm以下であり、特に5  $\mu$ m以上、200  $\mu$ m以下の範囲が好んで選択される。

#### 【0029】

本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、溶融・溶液状態からフィルム、シート、また各種成形品に成形加工することが可能であり、十分な柔軟性や透明性および強度物性を併せ持ち、従来以上に広い分野での利用が可能である。例えば、フィルムやシートでは包装用ラップフィルムなどの包装材料、農業用フィルム、自動車塗膜保護シート、ごみ袋、堆肥袋などの産業資材、各種軟質塩化ビニルが用いられている工業材料用途、その他の成形品では飲料や化粧品のボトル、ディスプレイ、トレーなどの容器類、育苗ポット、植木鉢などが挙げらる。

#### 【0030】

本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、上述した形態のなかでも体積比表面積が

大きく、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）が問題となり易いフィルムなどの成形品分野において特に有効である。本発明のポリ乳酸系重合体組成物を、例えば、包装用ラップフィルムとして使用する場合は、使用開始直後から実用上十分な柔軟性や透明性および強度物性を併せ持ち、使用時においては経時における可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）が事実上ほとんどないために柔軟性や透明性は使用開始時の性能を使用期間の長期にわたって維持することができ、また可塑剤として生分解性を有するものを含有させた場合には、使用後は食品などの内容物とともに分別することなくそのままコンポスト化可能な包装用ラップフィルムを得ることができる。さらには経時安定性に富んでいるため製造後長期間経た後でも劣化することなく当初の性能を発揮するフィルムなどの成形品を得ることができる。また、フィルム製膜など成形した後に行われる、成形品の各種後加工工程で種々の乾熱加工時や高温雰囲気中で処理した後においても、安定した柔軟性や透明性を有するフィルムなどからなる成形品を得ることができる。

#### 【0031】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。また、以下の実施例では、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）についての促進試験として、乾熱処理後の重量変化率と熱水処理後の重量変化率を測定した。なお、実施例中の物性は次の方法で測定した値である。

#### 【0032】

(1) 曲げ弾性率 [MPa] : テンシロン万能試験機 RTC-1310 型（株式会社オリエンテック）を用いて曲げ試験（JIS K 6911）を行った。試験片は幅 12 mm、厚さ 6 mm とし、つかみ具間距離は 120 mm、試験速度は 3 mm/分の速度で試験を行った。

#### 【0033】

(2) 乾熱処理後の重量変化率 [%] : あらかじめ、温度 23℃、湿度 65% RH の雰囲気下で 1 日以上調湿したプレスシートあるいは 2 軸延伸フィルムサンブ

ルについて処理前の重量を測定し、90℃の熱風オーブン中で30分間処理した後に再度処理前と同様の条件で調湿してから重量を測定した。重量変化率は、処理前後での重量変化（減少）の処理前の重量に対する割合として算出した。

#### 【0034】

(3)熱水処理後の重量変化率[%]：あらかじめ、温度23℃、湿度65%RHの雰囲気下で1日以上調湿したプレスシートあるいは2軸延伸フィルムサンプルについて処理前の重量を測定し、90℃の蒸留水中で30分間処理した後に再度処理前と同様の条件で調湿してから重量を測定した。重量変化率は、処理前後での重量変化（減少）の処理前の重量に対する割合として算出した。

#### 【0035】

本実施例で用いたポリ乳酸系重合体、可塑剤は次のとおりにして得られた。

##### <ポリ乳酸系重合体(P1)>

L-ラクチド100重量部に対しオクチル酸錫を0.02重量部混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中190℃で15分間重合し、さらに2軸混練押出し機にてチップ化した後、140℃の窒素雰囲気下で3時間固相重合してポリ乳酸系重合体P1を得た。P1についてDSC測定を行ったところ、P1は結晶性を有し、結晶化温度は128℃、融点は172℃であった。

##### <ポリ乳酸系重合体(P2)>

L-ラクチド65重量部およびD,L-ラクチド35重量部に対しオクチル酸錫を0.02重量部混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中190℃で40分間重合し、さらに2軸混練押出し機にてチップ化してポリ乳酸系重合体P2を得た。P2についてDSC測定を行ったところ、P2は結晶性を示さず、結晶化温度および融点は観測されなかった。

##### <可塑剤(S1)>

平均分子量8,000のポリ(1,3-ブタンジオールアジペート)40重量部とL-ラクチド60重量部に対し、オクチル酸錫0.025重量部を混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中190℃で60分間重合し、平均分子量2,000のポリ乳酸セグメントを有する、ポリ(1,3-ブタンジオールアジペート)とポリ乳酸のブロック共重合体S1を得た。

## &lt;可塑剤 (S2)&gt;

平均分子量10,000のポリ(1,3-ブタンジオールアジペート)71重量部とL-ラクチド29重量部に対し、オクチル酸錫0.025重量部を混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中190℃で60分間重合し、平均分子量2,000のポリ乳酸セグメントを有する、ポリ(1,3-ブタンジオールアジペート)とポリ乳酸のブロック共重合体S2を得た。

## &lt;可塑剤 (S3)&gt;

平均分子量2,000のポリプロピレングリコールの両末端にエチレンオキサイドを付加反応させて作成した、分子量10,000のポリプロピレングリコール・エチレングリコールブロック共重合体71重量部とL-ラクチド29重量部に対し、オクチル酸錫0.025重量部を混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中190℃で60分間重合し、平均分子量2,000のポリ乳酸セグメントを有する、ポリプロピレングリコール・エチレングリコールとポリ乳酸のブロック共重合体S3を得た。

## &lt;可塑剤 (S4)&gt;

平均分子量10,000のポリエチレングリコール71重量部とL-ラクチド29重量部に対し、オクチル酸錫0.025重量部を混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中190℃で60分間重合し、平均分子量2,000のポリ乳酸セグメントを有する、ポリエチレングリコールとポリ乳酸のブロック共重合体S4を得た。

## &lt;可塑剤 (S5)&gt;

旭電化工業社製エーテルエステル系可塑剤“RS-1000”を可塑剤S5として使用した。

## &lt;可塑剤 (S6)&gt;

平均分子量8,000のポリエチレングリコールを可塑剤S6として使用した。

## &lt;可塑剤 (S7)&gt;

平均分子量8,000のポリエチレングリコール83重量部とL-ラクチド17重量部に対し、オクチル酸錫0.025重量部を混合し、攪拌装置付きの反応

容器中で窒素雰囲気中190℃で60分間重合し、平均分子量1,000のポリ乳酸セグメントを有する、ポリエチレングリコールとポリ乳酸のブロック共重合物S6を得た。

(実施例1)

ポリ乳酸系重合体(P1)50重量部と可塑剤(S1)50重量部の混合物を100℃で6時間減圧乾燥した後、シリンダー温度200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。この組成物を用い、バレル温度200℃、金型温度20℃の射出成形機で、幅12mm、厚さ6mmの曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200 $\mu$ mのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表1に示した。

【0036】

【表1】

【表1】

	ポリ乳酸系重合体 /可塑性 (重量割合)	可塑性中の ポリ乳酸の 分子重量	可塑性中の ポリ乳酸の 重量割合 [%]	組成物中の 可塑性成分 の重量割合 [%]	曲げ弾性率 [MPa]	乾燥処理後 重量減少率 [%]	熱水処理後 重量減少率 [%]
実施例 1	P1/S1(50/50)	6000	60	20	911	0.8	1.3
実施例 2	P1/S2(72/28)	2000	29	20	957	0.9	1.4
実施例 3	P1/S2(51/49)	2000	29	35	636	1.2	1.7
実施例 4	P1/S3(72/28)	2000	29	20	192	0.6	0.9
実施例 5	P1/S3(94/6)	2000	29	4	694	0.2	0.2
実施例 6	P1/S4(72/28)	2000	29	20	44	0.4	0.7
実施例 7	P1/S4(72/28)	2000	29	20	—	0.2	0.2
比較例 1	P1 (100)	—	—	0	2550	0.1	0.1
比較例 2	P2/S4(72/28)	2000	29	20	46	2.1	3.0
比較例 3	P1/S5(80/20)	0	0	20	111	0.4	19.2
比較例 4	P1/S6(80/20)	0	0	20	52	2.5	3.8
比較例 5	P1/S7(75/25)	1000	20	20	46	2.3	3.4
比較例 6	P1/S7(75/25)	1000	20	20	—	2.2	3.1

## (実施例 2)

ポリ乳酸系重合体 (P 1) 72 重量部と可塑剤 (S 2) 28 重量部の混合物を 100℃で6時間減圧乾燥した後、シリンダー温度 200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。この組成物を用い、バレル温度 200℃、金型温度 20℃の射出成形機で、幅 12 mm、厚さ 6 mmの曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ 200  $\mu$ mのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表 1 に併せて示した。

## (実施例 3)

ポリ乳酸系重合体 (P 1) 51 重量部と可塑剤 (S 2) 49 重量部の混合物を 100℃で6時間減圧乾燥した後、シリンダー温度 200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は若干乳白色ながらほぼ透明であった。この組成物を用い、バレル温度 200℃、金型温度 20℃の射出成形機で、幅 12 mm、厚さ 6 mmの曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ 200  $\mu$ mのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表 1 に併せて示した。

## (実施例 4)

ポリ乳酸系重合体 (P 1) 72 重量部と可塑剤 (S 3) 28 重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 “イルガノックス 1010” 0.3 重量部の混合物を 100℃で6時間減圧乾燥した後、シリンダー温度 200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。この組成物を用い、バレル温度 200℃、金型温度 20℃の射出成形機で、幅 12 mm、厚さ 6 mmの曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ 200  $\mu$ mのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表 1 に併せて示した。

## (実施例 5)

ポリ乳酸系重合体 (P 1) 94 重量部と可塑剤 (S 3) 6 重量部、およびチバ

ガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を100℃で6時間減圧乾燥した後、シリンダー温度200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。この組成物を用い、バレル温度200℃、金型温度20℃の射出成形機で、幅12mm、厚さ6mmの曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200 $\mu$ mのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表1に併せて示した。

(実施例6)

ポリ乳酸系重合体(P1)72重量部と可塑剤(S4)28重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を100℃で6時間減圧乾燥した後、シリンダー温度200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。この組成物を用い、バレル温度200℃、金型温度20℃の射出成形機で、幅12mm、厚さ6mmの曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200 $\mu$ mのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表1に併せて示した。

(実施例7)

実施例6と同様にして得られたプレスシートを用いて、延伸温度70℃、縦および横方向の延伸倍率をともに3.2倍、面積倍率として10倍となるように同時2軸延伸した後、140℃の雰囲気下で20秒加熱処理して2軸延伸フィルムに成形した。得られた2軸延伸フィルムは透明であった。2軸延伸フィルムの評価結果を表1に併せて示した。

(比較例1)

ポリ乳酸系重合体(P1)を用い、バレル温度200℃、金型温度20℃の射出成形機で、幅12mm、厚さ6mmの曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200 $\mu$ mのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表1に併せて示した。

## (比較例 2)

結晶性を有さないポリ乳酸系重合体 (P 2) 72 重量部と可塑剤 (S 4) 28 重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 “イルガノックス 1010” 0.3 重量部の混合物を 100℃で6時間減圧乾燥した後、シリンダー温度 200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。この組成物を用い、バレル温度 200℃、金型温度 20℃の射出成形機で、幅 12 mm、厚さ 6 mmの曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ 200  $\mu$ m のプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表 1 に併せて示した。

## (比較例 3)

ポリ乳酸系重合体 (P 1) 80 重量部と可塑剤 (S 5) 20 重量部の混合物を 100℃で6時間減圧乾燥した後、シリンダー温度 200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。この組成物を用い、バレル温度 200℃、金型温度 20℃の射出成形機で、幅 12 mm、厚さ 6 mmの曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ 200  $\mu$ m のプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表 1 に併せて示した。

## (比較例 4)

ポリ乳酸系重合体 (P 1) 80 重量部と可塑剤 (S 6) 20 重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 “イルガノックス 1010” 0.3 重量部の混合物を 100℃で6時間減圧乾燥した後、シリンダー温度 200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。この組成物を用い、バレル温度 200℃、金型温度 20℃の射出成形機で、幅 12 mm、厚さ 6 mmの曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ 200  $\mu$ m のプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表 1 に併せて示した。

## (比較例 5)

ポリ乳酸系重合体 (P 1) 75 重量部と可塑剤 (S 7) 25 重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 “イルガノックス 1010” 0.3 重量部の混合物を 100℃ で 6 時間減圧乾燥した後、シリンダー温度 200℃ の 2 軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。この組成物を用い、バレル温度 200℃、金型温度 20℃ の射出成形機で、幅 12 mm、厚さ 6 mm の曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃ の熱プレスで厚さ 200  $\mu$ m のプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表 1 に併せて示した。

(比較例 6)

比較例 4 と同様にして得られたプレスシートを用いて、延伸温度 70℃、縦および横方向の延伸倍率をともに 3.2 倍、面積倍率として 10 倍となるように同時 2 軸延伸した後、140℃ の雰囲気下で 20 秒加熱処理して 2 軸延伸フィルムに成形した。得られた 2 軸延伸フィルムは透明であった。2 軸延伸フィルムの評価結果を表 1 に併せて示した。

【0037】

【発明の効果】

本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、従来技術ではなしえなかった、十分な柔軟性を有しなおかつ成形品として使用する際には可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）が抑制されたポリ乳酸系重合体組成物であり、特に包装用ラップフィルムを初めとするフィルムなど成形品の分野において従来以上に幅広い利用が可能である。

【0038】

さらに、本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、従来のプラスチックに対して自然環境中での生分解性が高く、使用後は自然環境中で比較的容易に分解されるという利点を有する。本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、産業界およびプラスチック廃棄物に係る環境問題の解決に寄与するところが非常に大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な柔軟性を有しなおかつ成形品として使用する際には可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）が抑制されたポリ乳酸系重合体組成物、およびフィルムなどの成形品を提供する。

【解決手段】 結晶性を有するポリ乳酸系重合体と、一分子中に分子量が1, 500以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有する可塑剤とを含有することを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物であり、可塑剤としてはポリエチレングリコールなどのポリアルキレンエーテルセグメントを有するものが好ましく用いられる。

【選択図】 なし

特願 2002-179806

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
氏 名 東レ株式会社
2. 変更年月日 2002年10月25日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
氏 名 東レ株式会社
3. 変更年月日 2003年 4月 9日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
氏 名 東レ株式会社